

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-232746

(P2001-232746A)

(43)公開日 平成13年 8 月28日 (2001. 8. 28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
B 4 1 C 1/10		B 4 1 C 1/10	
B 4 1 J 2/01		B 4 1 N 1/14	
B 4 1 N 1/14		G 0 3 F 7/004	5 0 5
G 0 3 F 7/004	5 0 5	7/11	5 0 3
7/11	5 0 3	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 21 頁)			

(21)出願番号 特願2000-380228(P2000-380228)

(22)出願日 平成12年12月14日(2000. 12. 14)

(31)優先権主張番号 特願平11-358969

(32)優先日 平成11年12月17日(1999. 12. 17)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72)発明者 森 孝博

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(54)【発明の名称】 印刷版の製造方法

(57)【要約】

【課題】 特定の印刷版材料を用い、技術的に高レベルの領域に到達し、かつ、装置が安価で入手可能な水性・油性インクを用いるインクジェット記録方式で画像を記録することにより、特別な現像処理なく印刷版を製造すること。

【解決手段】 基材上に、水不溶性又は60℃以上で水溶性から水不溶性に変化し得る素材1と、水溶性かつ結晶性であり、60～300℃の範囲に融点を有する素材2とを含有する層Aを有する印刷版材料を用いた印刷版の製造方法において、該印刷版材料表面にインクジェット方式により、光熱変換素材を含有するインクを画像様に付与した後、全面を前記光熱変換素材の吸収波長の光で露光し、次いで層Aの非画像部を水を用いて除去することを特徴とする印刷版の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に、水不溶性又は 60℃以上で水溶性から水不溶性に変化し得る素材 1 と、水溶性かつ結晶性であり、60～300℃の範囲に融点を有する素材 2 とを含有する層 A を有する印刷版材料を用いた印刷版の製造方法において、該印刷版材料表面にインクジェット方式により、光熱変換素材を含有するインクを画像様に付与した後、全面を前記光熱変換素材の吸収波長の光で露光し、次いで層 A の非画像部を水を用いて除去することを特徴とする印刷版の製造方法。

【請求項 2】 含有される光熱変換素材の種類及び量の少なくとも一方が異なるインクを複数使用することを特徴とする請求項 1 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 3】 前記層 A と基材の間に親水性層 B を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 4】 前記親水性層 B が多孔質であることを特徴とする請求項 2 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 5】 前記親水性層 B がアルカリ性コロイダルシリカと水溶性多糖類とを含有し、かつ該層 B の表面に 0.1～50 μm ピッチの凹凸構造を有するものであることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 6】 前記素材 1 が水不溶性であり、かつ 60～300℃の範囲に融点を有する素材 1a であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

【請求項 7】 前記素材 2 の融点が前記素材 1a の融点よりも高いことを特徴とする請求項 6 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 8】 前記素材 1 が 60℃以上で凝固して水不溶性凝固物となり得る素材 1b であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

【請求項 9】 前記素材 1b が水溶性タンパク質、及び水溶性糖タンパク質の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 8 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 10】 前記素材 2 が 70～260℃の範囲に融点を有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

【請求項 11】 前記素材 2 がオリゴ糖であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

【請求項 12】 前記オリゴ糖がトレハロース、マルトース、ガラクトース、スクロース、ラクトース及びラフィノースから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 11 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 13】 インクジェット方式により画像を付与する工程と、全面露光する工程との間にインク付与で形成された画像の乾燥工程を設けることを特徴とする請求項 12 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 14】 基材上に、酸によって水溶性から水不溶性に変化し得る素材 3 を含有する層 C を有する印刷版材料を用いた印刷版の製造方法において、該印刷版材料表面にインクジェット方式により、酸を含有するインクを画像様に付与した後、次いで層 C の非画像部を水を用いて除去することを特徴とする印刷版の製造方法。

【請求項 15】 含有する酸の種類及び量の少なくとも一方が異なるインクを複数使用することを特徴とする請求項 14 記載の印刷版の製造方法。

10 【請求項 16】 前記層 C と基材の間に親水性層 B を有することを特徴とする請求項 14 又は 15 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 17】 前記親水性層 B が多孔質であることを特徴とする請求項 16 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 18】 前記親水性層 B がアルカリ性コロイダルシリカと水溶性多糖類とを含有し、かつ該層 B の表面に 0.1～50 μm ピッチの凹凸構造を有するものであることを特徴とする請求項 16 又は 17 記載の印刷版の製造方法。

20 【請求項 19】 前記素材 3 が水溶性タンパク質、及び水溶性糖タンパク質の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 14～18 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

【請求項 20】 前記層 C がオリゴ糖を含有することを特徴とする請求項 14～19 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

30 【請求項 21】 前記オリゴ糖がトレハロース、マルトース、ガラクトース、スクロース、ラクトース及びラフィノースから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 20 記載の印刷版の製造方法。

【請求項 22】 インクジェット方式により画像を付与する工程と、層 A 又は層 C の非画像部を水を用いて除去する工程との間にインク付与で形成された画像の乾燥工程を設けることを特徴とする請求項 1～21 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

【請求項 23】 層 A 又は層 C の非画像部を水を用いて除去する工程を印刷機上で行うことを特徴とする請求項 1～22 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

40 【請求項 24】 インクジェット方式により画像を付与する工程から層 A 又は層 C の非画像部を水を用いて除去する工程までを印刷機上で行うことを特徴とする請求項 1～23 の何れか 1 項記載の印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷版の製造方法に関し、特にコンピューター・トゥー・プレート (CTP) 方式により画像を形成する印刷版の製造方法に関する。

【0002】

50 【従来の技術】印刷データのデジタル化に伴い、安価で

取扱いが容易でPS版と同等の印刷適正を有したCTPが求められている。特に近年、赤外線レーザー記録による種々の方式のCTPが提案されている。それらの中でも特別な現像処理を必要としない、いわゆるドライCTP（印刷機上での現像を含む）が注目されている。例えば、特表平8-507727号、同6-186750号、同6-199064号、同7-314934号、同10-58636号、同10-244773号に記載されているものが挙げられる。

【0003】しかしながら、これらの方式は画像形成に必要なとするエネルギーが非常に高く、露光装置も高価なものととなっている。

【0004】一方、親水性表面を有する基材にインクジェット方式により直接親油性画像を形成し、つまり特別な現像処理なしで印刷版を製造するCTPも提案されており、例えば、特開平11-139016号、同11-139017号に記載されているソリッドインク方式が挙げられている。このインクジェット方式はドライCTPよりも装置が安価であるという特徴を有している。

【0005】しかし、ソリッドインク方式のような固形インクを熱で熔融させて射出するタイプのインクジェット方式では射出液滴一滴の容量を少なくすることが困難であり、現状では600dpi（dpiは2.54cm当たりのドット数を表す。）程度の解像度を達成するレベルにすぎず、これでは高品位な印刷物の印刷に適しているとはいえない。

【0006】又、通常の水性インクによるインクジェット方式では湿し水を用いる印刷に耐えうる画像層を形成することは困難であり、油性インクによるインクジェット方式でも十分な耐刷性を有する印刷版を製造するには至っていない。

【0007】このように、現状では、安価な装置を用いて高品位な印刷にも適した印刷版を特別な現像処理を必要とせずに製造する方法が提供されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みて為されたものであり、その目的は、特定の印刷版材料を用い、技術的に高レベルの領域に到達し、かつ、装置が安価で入手可能な水性・油性インクを用いるインクジェット記録方式を使用して画像を記録することで、特別な現像処理なしに製造することの可能な印刷版の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は以下の構成により達成された。

【0010】1. 基材上に、水不溶性又は60℃以上で水溶性から水不溶性に変化し得る素材1と、水溶性かつ結晶性であり、60～300℃の範囲に融点を有する素材2とを含有する層Aを有する印刷版材料を用いた印刷版の製造方法において、該印刷版材料表面にインクジェ

ット方式により、光熱変換素材を含有するインクを画像様に付与した後、全面を前記光熱変換素材の吸収波長の光で露光し、次いで層Aの非画像部を水を用いて除去することを特徴とする印刷版の製造方法。

【0011】上記1の態様では、含有される光熱変換素材の種類及び量の少なくとも一方が異なるインクを複数使用することが好ましい。

【0012】又前記層Aと基材の間に親水性層Bを有することが好ましい。又前記親水性層Bが多孔質であることが好ましい。

【0013】又前記親水性層Bがアルカリ性コロイダルシリカと水溶性多糖類とを含有し、かつ該層Bの表面に0.1～50μmピッチの凹凸構造を有するものであることが好ましい。

【0014】又前記素材1が水不溶性であり、かつ60～300℃の範囲に融点を有する素材1aであることが好ましい。

【0015】又前記素材2の融点が前記素材1aの融点よりも高いことが好ましい。又前記素材1が60℃以上で凝固して水不溶性凝固物となり得る素材1bであることが好ましい。

【0016】又前記素材1bが水溶性タンパク質、及び水溶性糖タンパク質の少なくとも一方であることが好ましい。

【0017】又前記素材2が70～260℃の範囲に融点を有することが好ましい。又前記素材2がオリゴ糖であることが好ましい。

【0018】又前記オリゴ糖がトレハロース、マルトース、ガラクトース、スクロース、ラクトース及びラフィノースから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0019】又インクジェット方式により画像を付与する工程と、全面露光する工程との間にインク付与で形成された画像の乾燥工程を設けることが好ましい。

【0020】又インクジェット方式により画像を付与する工程と、層Aの非画像部を水を用いて除去する工程との間にインク付与で形成された画像の乾燥工程を設けることが好ましい。

【0021】又層Aの非画像部を水を用いて除去する工程を印刷機上で行うことが好ましい。

【0022】又インクジェット方式により画像を付与する工程から層Aの非画像部を水を用いて除去する工程までを印刷機上で行うことが好ましい。

【0023】2. 基材上に、酸によって水溶性から水不溶性に変化し得る素材3を含有する層Cを有する印刷版材料を用いた印刷版の製造方法において、該印刷版材料表面にインクジェット方式により、酸を含有するインクを画像様に付与した後、次いで層Cの非画像部を水を用いて除去することを特徴とする印刷版の製造方法。

【0024】上記2の態様では、含有する酸の種類及び

10

20

30

40

50

量の少なくとも一方が異なるインクを複数使用することが好ましい。

【0025】又前記層Cと基材の間に親水性層Bを有することが好ましい。又前記親水性層Bが多孔質であることが好ましい。

【0026】又前記親水性層Bがアルカリ性コロイダルシリカと水溶性多糖類とを含有し、かつ該層Bの表面に0.1～50μmピッチの凹凸構造を有するものであることが好ましい。

【0027】又前記素材3が水溶性タンパク質、及び水溶性糖タンパク質の少なくとも一方であることが好ましい。

【0028】又前記層Cがオリゴ糖を含有することが好ましい。又前記オリゴ糖がトレハロース、マルトース、ガラクトース、スクロース、ラクトース及びラフィノースから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0029】又インクジェット方式により画像を付与する工程と、層Cの非画像部を水を用いて除去する工程との間にインク付与で形成された画像の乾燥工程を設けることが好ましい。

【0030】又層Cの非画像部を水を用いて除去する工程を印刷機上で行うことが好ましい。

【0031】又インクジェット方式により画像を付与する工程から層Cの非画像部を水を用いて除去する工程までを印刷機上で行うことが好ましい。

【0032】本発明は赤外線レーザーを用いる場合等のドライCTPにおける装置価格の問題の改善について、或いは装置価格は安価ではあるが解像度が不十分であるインクジェット方式のドライCTPの解像度を改善することを目的としてなされたものであって、本発明者らはそれらの問題について鋭意検討した結果、CTPの画像形成素材に着目し、水不溶性、又は60℃以上で水溶性から水不溶性へと変化する特定の素材と、特定の水溶性素材とを組合せて含有する画像形成層に光熱変換素材を含有するインクを用いて画像を記録し、全面を光熱変換素材の吸収波長を含む光で露光して画像部を水不溶性にし、その後水を用いて非画像部の画像形成層を除去することで印刷版が製造可能であることを見出し、本発明に至ったものである。

【0033】又同様に、酸によって水溶性から水不溶性へと変化する特定の素材を含有する画像形成層に酸を含有するインクを用いて画像を記録し、画像部を水に不溶とし、その後水を用いて非画像部の画像形成層を除去することで印刷版を製造可能であることを見出し、本発明に至ったものである。

【0034】即ち、基材上の画像形成層に上記素材を用いた印刷版材料は、例えば高解像度を有する水性インクを用いるインクジェット記録方式で画像を記録することが可能であり、又、記録に使用するインクを高熱変換素材又は酸の濃度の異なる2種以上のインクとすること

で、更に階調性の優れた画像を形成することも可能となる。

【0035】本発明における印刷版材料は水現像が非常に速やかであるため、印刷版材料を未現像のまま印刷機に装着し、印刷機上で湿し水を使用することで行うことも可能である。又、インクジェット記録装置を使用して印刷機上で画像記録／湿し水現像を行う印刷機、いわゆるオンプレス印刷機にも好ましく適用可能である。

【0036】本発明における画像形成の特徴の一つは、基材上の層Aが水不溶性、又は60℃以上で水溶性から水不溶性に変化し得る素材1と水溶性かつ結晶性であり、60～300℃の範囲に融点を有する素材2とを組合せて含有することにある。

【0037】素材1の一つのタイプとして、水不溶性であり、かつ60～300℃の範囲に融点を有する素材1aが挙げられる。又、もう一つのタイプとしては、60℃以上で凝固して水溶性から水不溶性に変化する素材1bが挙げられる。

【0038】素材1aと素材2とを組合せた場合、素材2は未記録部での良好な水現像性を付与すると共に、光熱変換素材を含有するインクによる記録部では露光による発熱で素材1aと共に素材2も熱熔融し、後述するようなメカニズムでインク受容可能な画像部の形成を補助する。

【0039】一方素材1bと素材2とを組合せた場合、素材2は未記録部では同様に良好な水現像性を付与し、光熱変換素材を含有するインクによる記録部では露光による発熱で、素材1bの凝固に伴って、後述するようなメカニズムで素材2は素材1bと水に不溶のハイブリッドを形成すると考えられ、インク受容可能な画像部の形成に寄与する。

【0040】素材1a、1b及び素材2の組合せでも、上記の混合したメカニズムにより良好な水現像性、及び画像形成能を有する。

【0041】このような、未記録部／記録部での水への溶解性のS/N比の高さは本発明での素材1と素材2との組合せ特有のものである。

【0042】本発明における画像形成の特徴のもう一つは、基材上の層Cが酸によって水溶性から水不溶性に変化し得る素材3を含有することにある。インクを画像様に付与する際に酸を含有するインクを用いることで、同様に未記録部の良好な水現像性を付与すると共に、記録部はインク受容可能な画像部の形成に寄与する。

【0043】以下、本発明を詳細に説明する。

〔1〕印刷版材料

本発明における印刷版材料は、基材上に、水不溶性、又は60℃以上で水溶性から水不溶性に変化し得る素材1と水溶性かつ結晶性であり、60～300℃の範囲に融点を有する素材2とを含有する層Aを有することの特徴とする。層Aは基材上に連続した層として形成されてい

ることが好ましい。

【0044】基材と該基材上に設けられた層Aとの間に親水性層Bを有することが好ましく、耐汚れ性に優れ、スクラッチ汚れ強度が良好なヒートモード記録に対応した印刷版材料となりうる。本発明での親水性層Bの親水性とは、湿し水を用いる印刷機で印刷を行った際に、インクよりも水を受容する性質が強い（インクが付着しにくい）ことを意味している。

【0045】本発明の印刷版材料の構成は、例えば層A／親水性を呈する基材

層A／親水性層B／基材

のようなものを挙げることができる。又、上記の構成に更に下引き層やバックコート層（マット材や潤滑剤を含有することもできる）、その他の層を付加することも可能である。

〈層A〉水不溶性、又は60℃以上で水溶性から水不溶性に変化し得る素材1と水溶性かつ結晶性であり、60～300℃の範囲に融点を有する素材2とを含有する。

【0046】本発明において水不溶性とは、25℃の水に対する溶解度（水100gに対するg数）が0.1未満のものをいう。又水溶性とは、上記溶解度が0.1以上のものをいう。

【0047】層A中の素材1の含有量（素材1a及び素材1bを両方用いる場合はその合計量）は、層A全体との質量比で1～99％であり、好ましくは20～90％、更に好ましくは30～80％である。

【0048】同様に素材2の含有量は層A全体との質量比で1～99％であり、好ましくは10～80％である。又素材1と素材2の比率は、素材1：素材2＝1：0.1～1：1.0が好ましく、より好ましくは1：0.3～1：4である。

・素材1

層Aに含有される素材1の好ましいものとしては、水不溶性であり、60～300℃の範囲に融点を有する素材1aと、室温では水溶性であるが60℃以上で水不溶性となる素材1bとに分けられる。

・素材1a

素材1aとしては、一般的にワックスとして分類される素材が好ましい。物性としては、軟化点40℃以上120℃以下、融点60℃以上150℃以下であることが好ましく、軟化点40℃以上100℃以下、融点60℃以上120℃以下であることが更に好ましい。融点が60℃未満では保存性が問題であり、融点が300℃よりも高い場合はインク着肉感度が低下する。

【0049】素材1aとして使用可能な素材としては、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックス等が挙げられる。これらは分子量800から10000程度のものである。又、乳化しやすくするためにこれらのワックスを酸化し、水酸基、エステル基、カルボキシル

基、アルデヒド基、ペルオキシド基などの極性基を導入することもできる。更には、軟化点を下げたり作業性を向上させるためにこれらのワックスにステアロアミド、リノレンアミド、ラウリルアミド、ミリステルアミド、硬化牛脂肪酸アミド、パルミトアミド、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド又はこれらの脂肪酸アミドのメチロール化物、メチレンビスステラロアミド、エチレンビスステラロアミドなどを添加することも可能である。又、クマロンーインデン樹脂、ロジン

10 変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー、これらの樹脂の共重合体も使用することができる。

【0050】これらの中でもポリエチレン、マイクロクリスタリン、脂肪酸エステル、脂肪酸の何れかを含有することが好ましい。これらの素材は融点が比較的低く、溶融粘度も低いため、高感度の画像形成を行うことができる。又、これらの素材は潤滑性を有するため、層Aの表面に剪断力が加えられた際の層Aへのダメージが低減し、擦りキズ等による印刷汚れ耐性が更に向上する。

20 【0051】又、素材1aは層A内で粒子状の形態を有していることが好ましく、又水に分散可能であることが好ましい。その平均粒径は0.01～10μmであることが好ましく、より好ましくは0.1～3μmである。素材1aの平均粒径が0.01μmよりも小さい場合、層Aの塗布液を多孔質な親水性層B上に塗布した際に、素材1aの粒子が親水性層Bの細孔中に入り込んだり、親水性層B表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、水現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。素材1aの平均粒径が10μmよりも大きい場合には、解像度が低下する。

【0052】又、粒子状の素材1は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていてもよい。

【0053】被覆方法は公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。

・素材1b

素材1bとしては、水溶性タンパク質、水溶性糖タンパク質が好ましい。これらの例としては、卵白アルブミン、カゼイン、大豆タンパク、合成タンパク質、遺伝子工学的に合成されたタンパク質等が挙げられるが、特に卵白アルブミンが好ましい。水溶液中では58℃付近から変性を開始し（増粘が始まる）、80℃付近で完全に変性して凝固する。

【0054】卵白アルブミンは通常粉体で供給されることが多いが、粉体に加工される際に、保存時の変色防止等の目的で卵白アルブミン中に遊離している糖類や、結合している糖類の一部又は全部を公知の方法で除去した後に粉体としている場合があるが、このような糖類の一部もしくは全部除去された卵白アルブミンであっても本発明に好ましく用いることができる。

【0055】水溶性タンパク質、水溶性糖タンパク質は、保存性改善、感度調整等の安定化（変性温度を向上させることも含む）のために改質されていても良い。改質の方法としては公知の方法が使用可能である。具体的には、タンパク質の立体構造の安定化に働いている力を増強すること、又はネイティブ構造にかかっている歪みを取り除くことでタンパク質をより安定に出来る。一方変性状態をより不安定にすることによっても平衡的安定は得られる。安定化の方策として以下のようなことが挙げられる。

【0056】A. ネイティブ状態をより安定にする

疎水力の増強

静電相互作用の増強

水素結合の増強

金属などリガンド結合部位の増強

B. ネイティブ構造にかかっている歪みの除去

不都合電荷の除去

異常結合角の解除

キャビティーの除去

露出疎水基の変換

C. 変性状態をより不安定にする

架橋の導入

側鎖のプロリンへの変換

グリシンの他の側鎖への変換

D. その他

糖鎖、合成高分子によるコーティング

固定化

多量体化

・素材2

素材2は、水溶性かつ結晶性であり、60～300℃の範囲に融点を有するという条件を満たす素材であれば何れの素材であっても使用可能であるが、その中でも特にオリゴ糖が好ましい。オリゴ糖は水への溶解性が良好なため、速やかな水現像を行うことができる。

【0057】オリゴ糖は水に可溶の一般に甘みを有する結晶性物質で、数個の単糖がグリコシド結合によって脱水縮合したものである。オリゴ糖は糖をアグリコンとする一種の α -グリコシドであるから、酸で容易に加水分解されて単糖を生じ、生成する単糖の分子数によって二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。本発明におけるオリゴ糖とは、二糖～十糖までのものをいう。

【0058】これらのオリゴ糖は還元基の有無によって、還元性オリゴ糖と非還元性オリゴ糖とに大別され、又単一の単糖から構成されているホモオリゴ糖と、2種類以上の単糖から構成されているヘテロオリゴ糖にも分類される。

【0059】オリゴ糖は遊離状又は配糖類として天然に存在し、又多糖の酸又は酵素による部分加水分解によっても得られる。この他酵素によるグリコシル転移によっても種々のオリゴ糖が生成する。

【0060】オリゴ糖は通常雰囲気中では水和物として存在することが多い。又、水和物と無水物とでは融点が異なり、例を挙げると以下の通りである。

【0061】

【表1】

オリゴ糖種	融点(°C)	
	水和物	無水物
ラフィノース 三糖	80(5水和物)	118
トレハロース 二糖	97(2水和物)	215
マルトース 二糖	103(1水和物)	108
ガラクトース 二糖	119(1水和物)	167
スクロース 二糖	水和物なし	182
ラクトース 二糖	201	252

【0062】本発明では層Aを水溶液で塗布形成するため、水和物を形成するオリゴ糖ではその融点は水和物の融点であると考えられる。

【0063】オリゴ糖の中でも還元性の糖、例えばマルトースはタンパク質やアミノ酸と加熱時にメイラード反応により結合、発色し、画像部の強度向上、発色による可視画性に優れている。又非還元性の糖、例えばトレハロースは吸湿性が低く、タンパク質と混合した際のタンパク質の変性抑制効果が高いため、その使用は保存性の向上に適している。トレハロースは、高感度で硬調な画像形成に特に優れている。更に水への溶解度が高いにもかかわらず、吸湿性は非常に低く、水現像性及び保存性共に非常に良好である。

【0064】又、オリゴ糖水和物を熱溶解させて水和水を除去した後に凝固させると（凝固後短時間のうちは）無水物の結晶となるが、トレハロースは水和物よりも無水物の融点が100℃以上も高いことが特徴的である。これは赤外線露光で熱溶解し、再凝固した直後は露光済部は高融点で溶解しにくい状態となることを意味し、バンディング等の露光時の画像欠陥を起こしにくくする効果がある。本発明の目的を達成するには、オリゴ糖の中でも特にトレハロースが好ましい。

【0065】これら糖類は熱もしくは酸によるタンパク質／糖タンパク質の変性に伴ってタンパク質／糖タンパク質と結合し、水に不溶化されると考えられる。又タンパク質／糖タンパク質の変性を生じさせない非画像部では、糖類もしくはその誘導体の存在が層Aの溶解を促進し、印刷の立ち上がり（刷り始めの画像部／非画像部のS/N）の早さを向上させる。

【0066】層A中の糖類の含有量は、層A中のタンパク質及び／又は糖タンパク質の総質量に対して1～40質量%が好ましく、より好ましくは20～200質量%であり、更に好ましくは60～160質量%である。1質量%未満では糖類の添加効果が見られず、又400質量%よりも多いと層Aの凝固感度が低下する。

【0067】次に素材1と素材2との組合せ効果について

て述べる。

(素材 1 a と素材 2 との組合せ効果) 基本的には層 A 中の素材 1 a が熱で熔融して、層 A 直下の親水性表面に接触するか、多孔性の親水性層の細孔内部に浸透し温度低下と共に凝固・固着することで水に不溶で印刷インクが着肉可能な画像を形成する。素材 2 が水現像を可能にしているが、素材 2 自体も熱で熔融することで素材 1 a が層 A 直下の親水性表面に移動・固着する、又は多孔質の親水性層内部に浸透することを可能としている。素材 2 は結晶性であるためシャープな融点を有し、硬調な画像を得ることができ、かつ吸湿性は低く、高湿下での保存においても性能を損なうことがない。又、常温では強固な結晶状態であるため、通常の取扱いによるキズ発生を抑制する効果もある。

【0068】又、素材 2 の融点は素材 1 a の融点よりも高いことが好ましい。これは、素材 2 が熔融開始する温度に到達した時点では、素材 1 a は十分に熔融した状態に保たれていることを意味し、素材 2 が熔融開始した時点では素材 1 a の方が移動しやすい状態にあるため、素材 1 a が優先的に層 A 直下の親水性表面に移動・固着したり、多孔質の親水性層内部に浸透することで高解像度の画像を形成することができる。素材 1 a と素材 2 との融点差 (融点各素材の融点分布の中心値の差として、素材 2 の融点 - 素材 1 a の融点) は $0.1 \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $15 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。素材 1 a の融点は $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、感度と保存性とのバランスが良好であり、 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であることが更に感度と保存性とのバランスが良好となり好ましい。

【0069】更に素材 1 a は粒子状の形態を有し、かつ平均粒子径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。層 A 中では素材 1 a は素材 2 に包み込まれるようにして存在することが好ましい。つまり素材 2 は連続相として存在し、素材 1 a は非連続相として存在することが好ましい。又、素材 1 a は素材 2 に包み込まれていて、直下の親水性層表面と実質的に接触していないことが好ましい。

【0070】このような形態であるために非画像部の層 A は水溶性である素材 2 の特性が現れ、現像性が非常に良好となる。又、層 A の表面に垂直応力や剪断力が加えられ、層 A の一部が破壊されて、非画像部表面に素材 1 a がこすり付けられるような場合であっても、直下の親水性層表面と素材 1 a との間には必ず素材 2 が存在するため、水による現像時に除去され、印刷時に汚れとなることがない。

【0071】素材 1 a の平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さい場合、後述の多孔質な親水性層 B の上に層 A を形成する構成において、層 A の塗布液を親水性層 B 上に塗布した際に、素材 1 a の粒子が親水性層 B の細孔中に入

り込んだり、親水性層 B 表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、水現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。又、層 A が熱で熔融した際に、熔融した素材 2 中に熔融した素材 1 a が細かく分散した状態となり、素材 2 相と素材 1 a 相との分離に時間がかかって層 A が熔融状態のうちに直下の親水性表面に移動・接触する素材 1 a の量が減少するため感度、画像強度が低下する。

【0072】又素材 1 a の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、比表面積が小さくなるため熔融しにくくなり、やはり感度、解像度共に低下する。平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲では、感度及び解像度共に非常に良好となり好ましい。

(素材 1 b と素材 2 との組合せ効果) 素材 1 b、例えば水溶性タンパク質及び水溶性糖タンパク質は、それ単体であっても熱により凝固して画像形成することが可能である。しかし、単体での使用では本発明の目的の一つである水現像性は良好とは言えない。これに素材 2 を組合せることで水溶性タンパク質及び水溶性糖タンパク質の水への溶解性を促進することができ、良好な水現像適性を付与することができる。

【0073】又、素材 2 の中でもオリゴ糖を用いることで保存時の層 A 中の水溶性タンパク質及び水溶性糖タンパク質の変性を抑制する効果も得られ、保存性が良好である。更に、露光部では該タンパク質の熱変性に伴って、オリゴ糖が該タンパク質と塩結合による複合体等のハイブリッドを形成して水に不溶となるため、感度の低下や画像強度の低下を招くことがなく好ましい。

(その他の添加可能な素材)

・高分子重合体粒子

熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子が挙げられ、該熱可塑性疎水性高分子重合体粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体微粒子の分解温度より低いことが好ましい。高分子重合体の重量平均分子量 (M_w) は $1 \text{万} \sim 100 \text{万}$ の範囲であることが好ましい。

【0074】高分子重合体微粒子を構成する高分子重合体の具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-ブタジエン共重合体等のジエン (共) 重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート (2-エチルヘキシルアクリレート) 共重合体、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート (N-メチロールアクリルアミド) 共重合体、ポリアクリロニトリル等の (メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸 (共) 重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体等のビニルエステル (共) 重合体、酢酸ビニル (2-エチルヘキシルアクリレート)

共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等及びそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ビニルエステル(共)重合体、ポリスチレン、合成ゴム類が好ましく用いられる。

【0075】高分子重合体微粒子は乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法等、公知の何れの方法で重合された高分子重合体からなるものでもよい。溶液重合法又は気相重合法で重合された高分子重合体を微粒子化する方法としては、高分子重合体の有機溶媒に溶解液を不活性ガス中に噴霧、乾燥して微粒子化する方法、高分子重合体を水に非混和性の有機溶媒に溶解し、この溶液を水又は水性媒体に分散、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。又、何れの方法においても、必要に応じ重合或いは微粒子化の際に分散剤、安定剤として、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等の界面活性剤やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用いてもよい。

【0076】高分子重合体微粒子は分散媒に分散された分散液の状態で行われることが好ましく、水分散液であることが好ましい。

【0077】高分子重合体微粒子の粒径は0.005~2 μ mの粒径を有することが好ましく、層A中に含有される量は好ましくは層A全体の1~50質量%、より好ましくは10~40質量%である。

・潤滑剤

水溶性の界面活性剤を使用することができる。中でもケイ素系、又はフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。該界面活性剤の添加量は層A全体の0.01~5質量%が好ましく、0.1~3質量%が更に好ましい。

・マット材

無機粒子、有機粒子が挙げられ、無機粒子としてはシリカ、アルミナ、アルミノシリケート、チタニア、ジルコニアといった一般的な金属酸化物粒子を使用することができる。ただし、塗料中に添加、分散した際の沈降が問題となるため、見かけ比重が1.5以下である多孔質粒子であることが好ましい。又、形状は球形に近いことが好ましい。このような多孔質粒子としては、後述の多孔質シリカ粒子、多孔質アルミノシリケート粒子等が挙げられる。

【0078】有機粒子としては、ナイロン、PMMA、シリコン、テフロン(登録商標)、ポリエチレン、ポリスチレン等の一般的な架橋樹脂粒子が使用できる。又、マンノース、プルラン、アルギン酸、デキストリン、グルコマンナン、デンプン、グアガム、セルロース誘導体などの多糖類を多価金属イオンや、グリシジル基を有する一般的な架橋剤、ホルマリンを含有する架橋剤で架橋して水に不溶化した多糖類粒子も使用可能であ

る。これらの粒子はあらかじめ水分散液として調整されていてもよいし、分散液に何らかの分散剤が含有されていてもよい。

【0079】これらの中では水系塗料への分散性や、粒子自体の親水性を考慮すると、多孔質粒子又は多糖類粒子が好ましい。

【0080】多糖類粒子としては特開平10-297078号に記載されている多孔質多糖類粒子が使用できる。特にアルギン酸を多価金属イオンで架橋したアルギン酸多価金属塩粒子が好ましい。

・水溶性樹脂

例えばポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸塩及びプルラン等の多糖類、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

【0081】又、層中にはカチオン性樹脂を含有しても良い。カチオン性樹脂としては、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類又はその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は微粒子状の形態で添加しても良い。これは、例えば特開平6-161101号に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

【0082】更に、層中には架橋剤を添加しても良い。架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、イソキサゾール類、アルデヒド類、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物等を挙げることができる。

〈親水性層B〉親水性層Bは基材と層Aとの間に設けられ、親水性を呈する。即ち湿し水を用いる印刷時において、インクよりも水を選択的に受容する性質有している。又、親水性層Bは多孔質であることが好ましく、これは後述するネックレス状コロイダルシリカ、多孔質粒子等の多孔質化材を含有することで達成できる。更に、後述するような光熱変換素材を含有することが好ましい。

【0083】親水性層Bの好ましい態様としては、アルカリ性コロイダルシリカと水溶性多糖類とを含有し、かつ、該層の表面に0.1~50 μ mピッチの凹凸構造を有するものが挙げられる。

【0084】アルカリ性コロイダルシリカとしては、後述するネックレス状コロイダルシリカを含有することが好ましく、更に平均粒径100nm以下のコロイダルシリカを含有することがより好ましい。

【0085】メカニズムを特定することは困難であるが、親水性層Bがアルカリ性の塗布液から形成されるこ

10

20

30

40

50

とにより印刷での刷り込みによっても地汚れない良好な親水性層となることを見出している。

【0086】又、親水性層Bの表面は、PS版のアルミ砂目のように0.1～50μmピッチの凹凸構造を有することが好ましく、この凹凸により保水性や画像部の保持性が向上する。

【0087】前記凹凸構造は、親水性層Bに適切な粒径のフィラーを適切な量含有させて形成することも可能であるが、親水性層Bの塗布液にアルカリ性コロイダルシリカと水溶性多糖類を含有させ、親水性層を塗布、乾燥させる際に相分離を生じさせて形成することが好ましい。

【0088】凹凸構造の形態（ピッチ及び表面粗さなど）はアルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加材の種類及び添加量、塗布液の固形分濃度、ウェット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。

【0089】凹凸構造のピッチとしては0.2～30μmであることがより好ましく、0.5～20μmであることが更に好ましい。又、ピッチの大きな凹凸構造の上に、それよりもピッチの小さい凹凸構造が形成されているような多重構造の凹凸構造が形成されていてもよい。

【0090】表面粗さとしては、Raで100～1000nmが好ましく、150～600nmがより好ましい。

・多孔質化材

多孔質化材としては、下記のa～cを好ましく使用できる。特にネックレス状コロイダルシリカを使用することが好ましい。数種の多孔質化材を併用することも可能である。

a. ネックレス状コロイダルシリカ

ネックレス状コロイダルシリカを添加することにより、層の多孔性を確保しつつ、強度を維持することが可能となり、層の多孔質化材として好ましく使用できる。

【0091】本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは1次粒子径がnmのオーダーである球状シリカの水分散系の総称である。本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは1次粒子径が10～50nmの球状コロイダルシリカが50～400nmの長さで結合した「パールネックレス状」のコロイダルシリカを意味する。パールネックレス状（即ち真珠ネックレス状）とは、コロイダルシリカのシリカ粒子が連なって結合した状態のイメージが真珠ネックレスの様な形状をしていることを意味している。パールネックレス状を図をもとに説明する。

【0092】図2は従来のコロイダルシリカのシリカ粒子の分散構造を示す模式図であるが、ここに示すように従来のコロイダルシリカ1は球状シリカ粒子2の分散系である。それに対して図1は本発明に用いるネックレス状コロイダルシリカの分散構造の一例を示す模式図であ

るが、ここに示すように、ネックレス状コロイダルシリカ3は球状シリカ粒子4が連なった状態で分散する分散系である。ネックレス状コロイダルシリカを構成するシリカ粒子同士の結合は、シリカ粒子表面に存在する-SiOH基が脱水結合した-Si-O-Si-と推定される。ネックレス状のコロイダルシリカとしては、具体的には日産化学工業（株）製の「スノーテックスPS」シリーズなどが挙げられる。

【0093】親水性層Bは塗布液の状態でアルカリ性であることが好ましい。製品名としては「スノーテックスPS-S（連結した状態の平均粒子径は110nm程度）」、「スノーテックスPS-M（連結した状態の平均粒子径は120nm程度）」及び「スノーテックスPS-L（連結した状態の平均粒子径は170nm程度）」があり、これらにそれぞれ対応する酸性の製品が「スノーテックスPS-S-O」、「スノーテックスPS-M-O」及び「スノーテックスPS-L-O」である。このうち、アルカリ性である「スノーテックスPS-S」、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-L」を用いると、印刷枚数が多い場合でも地汚れの発生が抑制され、特に好ましい。

【0094】又、本発明の一態様である、表面に0.1～50μmピッチの凹凸構造を有する親水性層にもアルカリ性のネックレス状コロイダルシリカを使用することができる。

【0095】刷り込んだ際の地汚れの発生を防止するためにはアルカリ性のネックレス状コロイダルシリカを使用することが好ましい。

b. 多孔質シリカ又は多孔質化アルミノシリケート粒子
親水性層への添加剤として、多孔質シリカ又は多孔質アルミノシリケート粒子が挙げられる。

【0096】多孔質シリカ粒子は一般に湿式法又は乾式法により製造される。湿式法ではケイ酸塩水溶液を中和して得られるゲルを乾燥、粉碎するか、中和して析出した沈降物を粉碎することで得ることができる。乾式法では四塩化珪素を水素と酸素と共に燃焼し、シリカを析出することで得られる。これらの粒子は製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

【0097】多孔質シリカ粒子としては、湿式法のゲルから得られるものが特に好ましい。多孔質アルミノシリケート粒子は例えば特開平10-71764号に記載されている方法により製造される。即ち、アルミニウムアルコキシドと珪素アルコキシドを主成分として加水分解法により合成された非晶質な複合体粒子である。粒子中のアルミナとシリカの比率は1：4～4：1の範囲で合成することが可能である。又、製造時にその他の金属のアルコキシドを添加して3成分以上の複合体粒子として製造したものも本発明に使用できる。これらの複合体粒子も製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

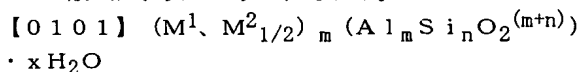
【0098】粒子の多孔性としては、分散前の状態で細孔容積が1.0ml/g以上であることが好ましく、1.2ml/g以上であることがより好ましく、1.8～2.5ml/g以下であることが更に好ましい。

【0099】細孔容積は塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がるが、2.5ml/gよりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。細孔容積が1.0ml/g未満の場合には、印刷時の汚れにくさ、水量ラチチュードの広さが不充分となる。

【0100】粒径としては、親水性層に含有されている状態で（分散破碎工程を経た場合も含めて）、実質的に1μm以下であることが好ましく、0.5μm以下であることが更に好ましい。粗大な粒子が存在すると親水性層表面に多孔質で急峻な突起が形成され、突起周囲にインクが残りやすくなって非画線部汚れが劣化する。

c. ゼオライト粒子

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩であり、細孔径が0.3～1nmの規則正しい三次元網目構造の空隙を有する多孔質体である。天然及び合成ゼオライトを合わせた一般式は、次のように表される。



ここで、 M^1 、 M^2 は交換性のカチオンであって、 M^1 は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Tl^+ 、 Me_4N^+ (TMA)、 Et_4N^+ (TEA)、 Pr_4N^+ (TPA)、 $C_7H_{15}N^{2+}$ 、 $C_8H_{16}N^{+}$ 等であり、 M^2 は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 $C_8H_{18}N^{2+}$ 等である。又、 $n \geq m$ であり、 m/n の値つまりはAl/Si比率は1以下となる。Al/Si比率が高いほど交換性カチオンの量が多く含まれるため極性が高く、従って親水性も高い。好ましいAl/Si比率は0.4～1.0であり、更に好ましくは0.8～1.0である。 x は整数を表す。

【0102】本発明で使用するゼオライト粒子としては、Al/Si比率が安定しており、又粒径分布も比較的シャープである合成ゼオライトが好ましく、例えばゼオライトA： $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$ ；Al/Si比率1.0、ゼオライトX： $Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384}) \cdot 264H_2O$ ；Al/Si比率0.811、ゼオライトY： $Na_{56}(Al_{56}Si_{136}O_{384}) \cdot 250H_2O$ ；Al/Si比率0.412等が挙げられる。

【0103】Al/Si比率が0.4～1.0である親水性の高い多孔質粒子を含有することで親水性層自体の親水性も大きく向上し、印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がる。又、指紋跡の汚れも大きく改善される。Al/Si比率が0.4未満では親水性が不充分であり、上記性能の改善効果が小さくなる。

【0104】粒径としては、親水性層に含有されている

状態で（分散破碎工程を経た場合も含めて）、実質的に1μm以下であることが好ましく、0.5μm以下であることが更に好ましい。

【0105】粗大な粒子が存在すると親水性層表面に多孔質で急峻な突起が形成され、突起周囲にインクが残りやすくなって非画線部汚れが劣化する。

【0106】これらの他にも、例えば平均粒径が100nmよりも大きい金属酸化物粒子や有機物粒子（例えばアルギン酸Ca粒子、結晶セルロース繊維粒子）も使用することができる。

【0107】これらの多孔質化材の含有量は、親水性層B全体の30～95質量%であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましい。

・平均粒径100nm以下の金属酸化物微粒子

親水性層Bには平均粒径100nm以下の金属酸化物微粒子を含有しても良く、該金属酸化物微粒子は親水性層B中で無機の結合剤としての役割を持つ。該金属酸化物微粒子としては、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、その他の金属酸化物のゾルが挙げられる。該金属酸化物微粒子の形態としては、球状、針状、羽毛状、その他の何れの形態でも良い。平均粒径としては、3～100nmであることが好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物微粒子を併用することもできる。

又、粒子表面に表面処理がなされていても良い。

【0108】上記金属酸化物微粒子はその造膜性を利用して結合剤としての使用が可能である。有機の結合剤を用いるよりも親水性の低下が少なく、親水性層への使用に適している。上記の中でも特にコロイダルシリカは比較的低温の乾燥条件であっても造膜性が高いという点で好ましく使用できる。

【0109】コロイダルシリカは粒径が小さいほど結合力が強くなる。本発明に使用するコロイダルシリカの平均粒径は1～50nmであることが好ましく、3～20nmであることが更に好ましい。又、前述のようにコロイダルシリカの中ではアルカリ性のものが地汚れ発生を抑制する効果が高いため、アルカリ性のコロイダルシリカを使用することが特に好ましい。

【0110】平均粒径がこの範囲にあるアルカリ性のコロイダルシリカとしては日産化学社製の「スノーテックス-20（粒径10～20nm）」、「スノーテックス-30（粒径10～20nm）」、「スノーテックス-40（粒径10～20nm）」、「スノーテックス-N（粒径10～20nm）」、「スノーテックス-S（粒径8～11nm）」、「スノーテックス-XS（粒径4～6nm）」が挙げられる。

【0111】上記多孔質化材／平均粒径100nm以下の金属酸化物微粒子の比率は95/5～5/95が好ましく、80/20～20/80がより好ましく、70/30～30/70が更に好ましい。

・水溶性多糖類

10

20

30

40

50

デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸などが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。

【0112】これらのセルロース誘導体は上記アルカリ性のネックレス状コロイダルシリカ、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカと共に水溶液とした際、塗布乾燥時の固形分濃度上昇と共に相分離を生じさせ、規則的な凹凸構造を有する表面を形成することができる。

【0113】これらの添加量は塗布液の固形分全体に対して0.1~10質量%であることが好ましく、0.5~5質量%であることがより好ましい。0.1質量%未満では、凹凸構造形成能が発現されず、又、10質量%よりも多い場合は、乾燥後の層の耐水性が劣化する。

(その他の添加可能な素材) その他、以下に挙げるような素材を含有させることができる。

・水溶性樹脂

例えばポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル、ステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等が挙げられ、これらのうちでも特にPEGが好ましい。

【0114】又、層中にはカチオン性樹脂を含有しても良い。カチオン性樹脂としては、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類又はその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は微粒子状の形態で添加しても良い。これは、例えば特開平6-161101号に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

【0115】更に、層中には架橋剤を添加しても良い。架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、イソオキサゾール類、アルデヒド類、N-メチロール化合物、ジオキサラン誘導体、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物等を挙げることができる。

・マッド材

マッド材としては層Aに添加可能な素材として挙げた多孔質粒子が使用可能であるが、それに加えて親水性層Bの耐磨耗性を向上させるために新モース硬度5以上の無機粒子も添加することができる。新モース硬度5以上の無機粒子としては、例えば多孔質ではない金属酸化物粒子(シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化鉄、酸化クロム等)や金属炭化物粒子(炭化珪素等)、窒化ホウ素粒子、ダイアモンド粒子等が挙げられる。粒子は鋭角な角を有していない方が好ましく、例えば熔融

シリカ粒子、シラスパルーン粒子等球形に近い粒子が好ましい。

【0116】多孔質でないことの指標としては、比表面積がBET値で50m²/g以下であることが好ましく、10m²/g以下であることが更に好ましい。

【0117】又、平均粒径は親水性層Bの層厚の1~2倍であることが好ましく、1.1~1.5倍であることが更に好ましい。又粒度分布がシャープであることが好ましく、平均粒径の0.8~1.2倍の範囲に全体の60%以上が含まれることが好ましく、更に平均粒径の2倍以上の粒子が5%以下であることが好ましい。

【0118】新モース硬度5以上の無機粒子の含有量としては、親水性層B全体の0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがより好ましい。

・層状鉱物粒子

親水性層Bには層状鉱物粒子を含有しても良く、該層状鉱物粒子としては、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト(モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト等)、パーミキュライト、マイカ(雲母)、クロライトといった粘土鉱物及び、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩(カネマイト、マカタイト、アイアライト、マガディアイト、ケニヤアイト等)等が挙げられる。中でも、単位層(ユニットレイヤー)の電荷密度が高いほど極性が高く、親水性も高いと考えられる。好ましい電荷密度としては0.25以上、更に好ましくは0.6以上である。このような電荷密度を有する層状鉱物としては、スメクタイト(電荷密度0.25~0.6;陰電荷)、パーミキュライト(電荷密度0.6~0.9;陰電荷)等が挙げられる。特に、合成フッ素雲母は粒径等安定した品質のものを入手することができ好ましい。又、合成フッ素雲母の中でも、膨潤性であるものが好ましく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

【0119】又、上記の層状鉱物のインターカレーション化合物(ピラードクリスタル等)や、イオン交換処理を施したもの、表面処理(シランカップリング処理、有機バインダとの複合化処理等)を施したものも使用することができる。

【0120】平板状層状鉱物粒子のサイズとしては、層中に含有されている状態で(膨潤工程、分散剥離工程を経た場合も含めて)、平均粒径(粒子の最大長)が20μm以下であり、又平均アスペクト比(粒子の最大長/粒子の厚さ)が20以上の薄層状であることが好ましく、平均粒径が10μm以下であり、平均アスペクト比が50以上であることが更に好ましい。粒子サイズが上記範囲にある場合、薄層状粒子の特徴である平面方向の連続性及び柔軟性が塗膜に付与され、クラックが入りにくく乾燥状態で強靱な塗膜とすることができる。粒子径が上記範囲をはずれると、引っ掻きによるキズ抑制効果

が低下する場合がある。又、アスペクト比が上記範囲以下である場合、柔軟性が不充分となり、同様に引っかきによるキズ抑制効果が低下する場合がある。

【0121】層状鉱物粒子の含有量としては、層全体の1～95質量%であることが好ましく、3～80質量%であることがより好ましい。特に膨潤性合成フッ素雲母は極薄層粒子であるため、少量の添加でも効果が見られる。層状鉱物粒子は、後述の分散剥離工程や膨潤工程を経た後に添加してもよい。

・素材1

親水性層Bにも素材1を含有させることができる。素材1を親水性層Bに添加することで、層Aによる画像形成を補助する機能を付与することができる。

【0122】素材1の添加量としては、0～30質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましい。添加量増加に伴って画像形成補助機能がより発現されるようになるが、30質量%よりも多いと刷り込んだ際に非画像部の地汚れ発生の懸念がある。

・素材2

親水性層Bにも素材2を含有させることができる。素材2を親水性層Bに添加することで、ブランケット汚れを低減させる効果が得られる。

【0123】素材2の添加量としては、0～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましい。10質量%よりも多いと親水性層Bの耐水性が劣化する。

・ケイ酸塩水溶液の結合剤

親水性層に添加する結合剤としては、ケイ酸塩水溶液も使用することができる。ケイ酸Na、ケイ酸K、ケイ酸Liといったアルカリ金属ケイ酸塩が好ましく、そのSiO₂/M₂O比率はケイ酸塩を添加した際の塗布液全体のpHが13を超えない範囲となるように選択することが無機粒子の溶解を防止する上で好ましい。

・ゾルーゲル法による無機又は有機-無機ハイブリッドの結合剤

親水性層に添加する結合剤としては、いわゆるゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーを使用することができる。ゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーの形成については、例えば「ゾルーゲル法の応用」

(作花済夫著/アグネ承風社発行)に記載されているか、又は本書に引用されている文献に記載されている公知の方法を使用することができる。

・界面活性剤

塗布性改善等の目的で水溶性の界面活性剤を含有させることができる。中でもケイ素系、又はフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。該界面活性剤の含有量は親水性層B全体の0.01～3質量%が好ましく、0.03～1質量%が更に好ましい。

・有機成分の含有量

親水性層中に含有する上記のような有機成分は、例えば親水性の樹脂であっても耐久性、耐水性等を向上させるために架橋させた場合は親水性が大きく低下し、印刷時の汚れの原因となる。又、有機成分は多孔質粒子の開口部を塞いだり、孔中に浸透することで親水性層の多孔性を損なって保水性を低下させる可能性もある。以上の理由から有機成分の添加量は少ない方が好ましい。具体的には、好ましくは親水性層B全体に対する有機成分の量が質量比で0.1～50%、より好ましくは1～30%、更に好ましくは1～20%である。

〈層C〉記録用インクとして酸を含有するインクを使用する場合には、基材上に層Aの代わりに層C有する印刷版材料を使用する。

【0124】層Cは酸により水溶性から水不溶性に変化する素材3を含有することを特徴とする。

・素材3

酸により(pH3以下の範囲で)水溶性から水不溶性に変化する素材であればどのような素材でも使用することができるが、本発明には、前述の水溶性タンパク質又は水溶性糖タンパク質を用いることが好ましい。

【0125】素材3の含有量としては、層C全体の20～100質量%であることが好ましく、40～100質量%であることがより好ましい。

・オリゴ糖

層Cはその他に水現像性をより良好とする目的で前述のオリゴ糖を含有することが好ましい。オリゴ糖の種類としては前述のものが好ましく使用できる。

【0126】オリゴ糖の含有量としては、層C全体の1～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。

・その他

層Aの項に記載した「その他の添加可能な素材」や素材1aを添加することができる。

〈基材〉基材としては、印刷版の基板として使用される公知の材料を使用することができる。例えば、金属板、プラスチックフィルム、ポリオレフィン等で処理された紙、上記材料を適宜貼り合わせた複合基材等が挙げられる。基材の厚さとしては、印刷機に取り付け可能であれば特に制限されるものではないが、50～500μmのものが一般的に取り扱いやすい。

【0127】金属板としては、鉄、ステンレス、アルミニウム等が挙げられるが、比重と剛性との関係から特にアルミニウムが好ましい。アルミニウム板は、通常その表面に存在する圧延・巻取り時に使用されたオイルを除去するためにアルカリ、酸、溶剤等で脱脂した後に使用される。脱脂処理としては特にアルカリ水溶液による脱脂が好ましい。又、塗布層との接着性を向上させるために、塗布面に易接着処理や下塗り層塗布を行うことが好ましい。例えば、ケイ酸塩やシランカップリング剤等のカップリング剤を含有する液に浸漬するか、液を塗布し

た後、十分な乾燥を行う方法が挙げられる。陽極酸化処理も易接着処理の一種と考えられ、使用することができる。又、陽極酸化処理と上記浸漬又は塗布処理を組合せて使用することもできる。又、公知の方法で粗面化されたアルミニウム板を使用することもできる。

【0128】プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、セルロースエステル類等を挙げることができる。特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。これらプラスチックフィルムは塗布層との接着性を向上させるために、塗布面に易接着処理や下塗り層塗布を行うことが好ましい。易接着処理としては、コロナ放電処理や火炎処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が挙げられる。又、下塗り層としては、ゼラチンやラテックスを含む層等が挙げられる。又、下塗り層として塩化ビニリデンのような水浸透防止層を設けても良く、更にアルミニウムやケイ素の蒸着による水浸透防止層を設けても良く、更に蒸着層の上に上述のような下塗り層を設けても良い。

【0129】又、複合基材としては、上記材料を適宜貼り合わせて使用するが、親水性層を形成する前に貼り合わせても良く、又、親水性層を形成した後に貼り合わせても良く、印刷機に取り付ける直前に貼り合わせても良い。

〔2〕印刷版材料の製造方法

（分散工程等）

a. 多孔質粒子の分散破碎又は層状鉱物粒子の分散剥離工程

粒子の分散破碎又は層剥離には大きく乾式と湿式とに分けることができる。乾式の分散破碎では乾燥工程が不要であるため工程は比較的シンプルとなるが、サブミクロンオーダーまでの分散破碎及び100nm以下の層厚までの層剥離には通常湿式の方が有利である。

【0130】乾式の分散破碎装置としては、高速回転衝撃剪断式ミル（例えばアニュラータイプのイノマイザ）、気流式粉碎機（ジェットミル）、ロール式ミル、乾式の媒体攪拌ミル（例えばボールミル）、圧縮剪断型粉碎機（例えばオングミル）などが使用できる。湿式の分散破碎装置としては、湿式の媒体攪拌ミル（例えばボールミル、アクアマイザ）、高速回転式剪断摩擦式ミル（例えばコロイドミル）などが使用できる。

【0131】分散破碎後の多孔質粒子の粒径は実質的に1μm以下であることが好ましく、0.5μm以下であることが更に好ましい。又、粗大粒子が残存した場合には分級もしくはろ過により除去しても良い。又、分散破碎後の層状鉱物粒子は平均粒径（粒子の最大長）が20μm以下であり、又平均アスペクト比（粒子の最大長／粒子の厚さ）が20以上の薄層状であることが好ましく、平均粒径が10μm以下であり、平均アスペクト比

が50以上であることが更に好ましい。又、層状鉱物粒子の分散破碎の前に後述する膨潤工程を行っても良い。特に湿式分散を行った場合は、多孔質粒子、層状鉱物粒子共に乾燥させることなく塗布液を調整することが好ましい。分散破碎又は分散剥離を行った粒子を乾燥させると再凝集を生じる場合があるためである。塗布液の固形分濃度を調整するために濃縮又は希釈することは行っても良い。更に、上記分散破碎又は分散層剥離工程において、表面処理剤を添加することで粒子に表面処理を行うこともできる。又、上記分散破碎又は分散層剥離工程において、塗布液に添加する他の成分を添加して同時に分散しても良く、或いは上記分散破碎又は分散層剥離工程の後で、塗布液に添加する他の成分を添加して再度分散を行ってもよい。分散破碎又は分散層剥離工程においては、メカノケミカルな反応が同時に起こっていると考えられ、塗布液に添加する他の成分と同時に分散した場合、塗膜となった際の強度向上効果が得られる場合がある。

b. 層状鉱物粒子の膨潤工程

自由膨潤である膨潤性合成フッ素雲母は水と混合・攪拌するだけでも十分に膨潤し、平均厚さで10nm以下の薄層に分断して安定した分散液となる。

【0132】Mg-バーミキュライトは、例えば下記のようなイオン交換処理を行うことで膨潤性を示すようになる。

【0133】

Mg-バーミキュライト+クエン酸リチウム a q.

→Li-バーミキュライト+クエン酸マグネシウム a

q.

更に浸透圧で限定膨潤したLi-バーミキュライトを機械的に分散・層剥離することで平均厚さ10nm以下の薄層にまで分断することが可能となる。

c. 素材1bの水への溶解工程

粉体として供給される素材1bを用いる場合は、その他の水溶性添加素材の粉体、例えば素材2の粉体やその他の多糖類粉体、水溶性樹脂粉体とを粉体状態で混合した後、水に溶解して水溶液とすることが好ましい。素材1bの粉体のみを水に溶解させる場合、ダマ等を生じやすく溶解が困難であり、長時間を要するため製造コストアップにつながる。又、高濃度の水溶液とすることも困難である。

【0134】本発明の方法により、例えば素材1bとして卵白アルブミン粉体、素材2としてトレハロース粉体を用いる場合、それぞれの粉体を50質量%ずつ混合した粉体として水に溶解させると、15質量%の比較的高濃度の水溶液も容易に調整可能となる。

（層塗布工程）層Aの塗布においては、素材1と、水溶性及び結晶性であり、かつ60～300℃の範囲に融点を有する素材2の粉体、その他の糖類全般及び／又は水溶性樹脂粉体とを粉体状態で混合した後、水に溶解して

水性塗布液として基材上に塗布・乾燥させて層Aを形成することが好ましい。水溶性タンパク質及び／又は水溶性糖タンパク質の粉体のみを水に溶解させる場合、ダマ等を生じやすく溶解が困難であり、長時間を要するため製造コストアップにつながる。又高濃度の水溶液とすることも困難であり（3質量%でも困難）、従って層Aの塗布液も希薄とならざるを得ず、塗布のウェット膜厚増加のための乾燥負荷なども加わり、トータルの生産性が大きく低下する。

【0135】例えば水溶性タンパク質粉体、卵白アルブミン粉体をトレハロース粉体と50質量%ずつ混合した粉体を用いた場合では、15質量%の比較的高濃度の水溶液も容易に調整可能となる。

【0136】層Aの塗布乾燥時は含有している素材1（素材1a及び／又は素材1b）、素材2の熔融もしくは凝固を伴わない条件で乾燥させることが好ましい。具体的には20～80℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。乾燥時間は風量その他の乾燥条件に応じて適宜設定することができるが、0.1～60分が好ましく、0.5～10分がより好ましい。上記温度範囲よりも高い温度で乾燥させることも可能であるが、その場合は、その温度にさらされる時間が5分以下であることが好ましく、1分以下であることがより好ましく、0.5分以下であることが更に好ましい。特に素材1bを含有する場合、水溶液状態では素材1bは乾燥状態よりも低い温度で凝固を開始するため、ウェットな状態で高温にさらされる時間が短いことが好ましい。

【0137】親水性層Bの塗布においては、素材1を含有しない場合においては、含有する素材の燃焼を伴わず、又基材に悪影響のない温度範囲で乾燥することができる。具体的には40～200℃であり、60～150℃がより好ましい。

【0138】素材1を含有する場合には、乾燥条件は層Aと同様であることが好ましい。又、親水性層Bは塗布乾燥時の含有素材の相分離によって凹凸構造を形成するため、凹凸構造の制御を乾燥条件でも行うことができる。これは、含有する素材の種類によって、前記のように好ましい乾燥温度範囲があるため、凹凸構造の制御は風量の変化などで適宜行うことが好ましい。

【0139】層Cは基本的に層Aと同様にして塗布形成が可能である。又、各層共に塗布順に個別に、又は全層塗布後に適宜エイジング処理を行うことができる。エイジング処理は、何れかの層に素材1を含有していない場合には40～150℃で1分～200時間行うことが好ましい。又、何れかの層に素材1を含有する場合は40～60℃で1～200時間行うことが好ましい。

〔3〕画像形成方法

画像形成方法としてはインクジェット方式による下記の2つの態様が挙げられる。

【0140】第一の態様は層Aを有する印刷版材料表面

にインクジェット方式により光熱変換素材を含有するインクを画像様に付与して画像を記録し、次いで全面を前記光熱変換素材の吸収波長を有する光で露光して記録部の層Aの少なくとも一部を水に不溶とさせ、層Aの未記録部を水を用いて除去することにより画像形成を行う方法である。

【0141】光熱変換素材としては、染料（水に可溶である光熱変換素材）、顔料（水に不溶である光熱変換素材）何れでもよく、光の吸収波長の分布も特に限定しないが、可視光で黒色を呈する素材や近赤外～赤外に吸収波長のピークを有する素材が好ましい。

【0142】近赤外～赤外に吸収波長のピークを有する染料の具体例として、一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-97589号、同3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組合せて用いることができる。

【0143】その他の染料としては、例えば、アゾ染料、アントラキノ類、キノンイミン類といった黒色を呈する素材を使用することができる。染料インクの組成としては、例えば、WO98/46685号に記載されているもの（ブラックインク）が使用可能である。

【0144】顔料の具体例としては、カーボンブラックやグラファイトやチタンブラック等が使用可能である。顔料の粒径はインクジェットヘッドのノズル径（通常10～50μm）よりも小さいことが必要であり、インク中に分散された状態で、10μm以上のものが実質的に存在せず、かつ、平均粒径で1μm以下であることが好ましく、0.1μm以下であり、かつ親水性層Bの平均細孔径（具体的には5～50nm）よりも大きいことが更に好ましい。顔料インクの組成としては、例えば特開平1-279470号に記載されているもの（ブラックインク）が使用可能である。

【0145】前記光熱変換素材を含有するインクとしては水性、油性、熱溶解性（いわゆるソリッド）の何れも使用することが可能であるが、層Aが水性であることから、インクの溶媒により層Aを一部溶解し、層A内に光熱変換素材を分布させることが可能な水性インクを用いることがより好ましい。

【0146】光熱変換素材が染料の場合には、該光熱変換素材は層Aだけでなく多孔質な親水性層Bにも浸透させてよい。基材上の層全体に光熱変換素材を分布させることで、露光時に画像部の層全体を発熱させることができる。画像強度を得るためには、特に層Aと層Bとの界面近傍が発熱し、界面近傍の層Aが熔融する必要があるため、光熱変換素材を含有する染料インクは少なくとも層Bの一部にまで浸透させることが好ましい。

【0147】一方光熱変換素材が顔料の場合には、前述のようにその顔料の分散状態での平均粒径が親水性層Bが有する平均細孔径よりも大きいことが好ましい。顔料の平均粒径が親水性層Bの平均細孔径よりも大きいと、顔料の多くの部分は親水性層Bの表層に堆積し、インクの溶媒のみが親水性層Bに浸透するため、画像のにじみが抑制され、解像度が向上する。

【0148】又、この方式においては、印刷版材料自体（基材及び／又は基材上に形成される何れかの層）に光熱変換素材を適性量含有させることもできる。この場合はインクジェット画像記録後の全面露光時に、全面が層Aの水不溶化を生じさせない程度に発熱し、かつインクジェット記録部の発熱量も加算されるため、印刷版材料の感度を向上させることができる。

【0149】前記水性インクの組成としては、光熱変換素材を含有していること以外特に限定しないが、水溶性ポリマーその他の結合剤、界面活性剤、その他インクジェット用水性インクに含有されている公知の素材を含有させることができる。

【0150】インクジェット記録した後、層Aを全面露光する工程の前に、及び／又は層Aの未記録部を水を用いて除去する工程の前に、熱及び／又は風によるインクの乾燥工程を設けることもできる。この乾燥工程における層Aの温度は素材1が水不溶化する温度よりも低く保たれることが好ましい。

【0151】露光方法としては、例えばキセノンフラッシュランプ等のフラッシュ光による全面露光が挙げられる。露光条件は光源のパワー、光源までの距離、フラッシュ点灯時間、フラッシュ点灯回数等のパラメータで調整することが可能である。このような装置、方法の例としては、例えば特開平11-291481号に記載されている装置及び方法を適用することができる。又、近赤外～赤外部に吸収のある高熱変換素材を含有するインクを用いた場合には、赤外レーザー露光装置で全面露光することも可能である。露光は層Aが形成された面に行うことが好ましいが、基材が露光波長の吸光度が低い素材である場合（例えば透明度の高い樹脂フィルム等）は、基材面側から露光することも可能である。

【0152】第二の態様は、層Cを有する印刷版材料表面にインクジェット方式により酸を含有するインクを画

・第一下塗り層組成

アクリルラテックス粒子：n-ブチルアクリレート／t-ブチルアクリレート

像様に付与して画像を記録し、記録部の層Cの少なくとも一部を水に不溶とさせ、層Cの未記録部を水を用いて除去することにより画像形成を行う方法である。

【0153】前記酸を含有するインクとしては水性インクが挙げられ、含有する酸は特に限定しないが、酢酸、リン酸、塩酸、硫酸等が使用できる。インクのpHとしては6以下であることが好ましく、1.2～4の範囲であることがより好ましい。インクにはその他染料や顔料といった着色剤、水溶性ポリマーその他の結合剤、界面活性剤、その他インクジェット用水性インクに含有されている公知の素材を含有させることができる。酸を含有するインクで記録した後、層Cの未記録部を水を用いて除去する工程の前に熱及び／又は風によるインクの乾燥工程を設けることもできる。層Cが水溶性タンパク質及び／又は水溶性糖タンパク質を含有する場合は、前記乾燥工程における層Cの温度が水溶性タンパク質及び／又は水溶性糖タンパク質の変性温度よりも低く保たれることが好ましい。

【0154】本発明においては、上記の層A又は層Cの未記録部分を水を用いて除去する工程を印刷機上で行うことで、実質的にプロセスレスで画像形成が行えるようになり、好ましい。

【0155】印刷機上で層A又は層Cの未記録部分を水を用いて除去する方法は特に限定しないが、上述した印刷版材料を印刷機の版胴に取り付け、版胴を回転させながら湿し水ローラーを印刷版材料に接触させて湿し水を供給して行うことが好ましい。その際、同時に、又はタイミングをずらしてインキローラーやブランケット胴を版胴（印刷版材料）と接触させてもよいし、通常の印刷を行いつつ除去工程を行ってもよい。更に、上記と同時に不織布等のクリーニング部材を版胴（印刷版材料）、及び／又はブランケット胴に押し当ててクリーニングを行ってもよい。

【0156】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。尚、以下において「部」は、特に断りが無い限り「有効成分としての質量部」を表す。

【0157】実施例1

40 基材の作製

・下塗り層の形成

厚さ0.18mmのPETフィルムに以下の方法により二層からなる下塗り層を形成した。

1) 第一下塗り層

PET基材の塗布面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の塗布液を20℃、相対湿度55%の雰囲気下でワイヤーバーにより乾燥後の膜厚が0.4μmとなるように塗布した。その後、140℃で2分間乾燥を行った。

(16)

特開 2001-232746

29

30

/スチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート=28/22/25/25

36.9 g

界面活性剤 (A)

0.36 g

硬膜剤 (a)

0.98 g

以上に蒸留水を加えて1000mlとし、塗布液とした。

2) 第二下塗り層

上記フィルムの第一下塗り層を形成した面にコロナ放電*

・第二下塗り層組成

ゼラチン

9.6 g

界面活性剤 (A)

0.4 g

硬膜剤 (b)

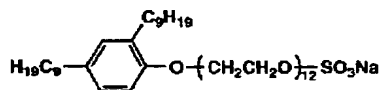
0.1 g

以上に蒸留水を加えて1000mlとし、塗布液とした。

【0158】

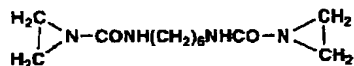
【化1】

界面活性剤(A)



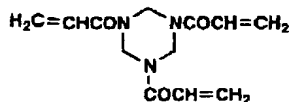
20

硬膜剤(a)



30

硬膜剤(b)



酸：リン酸

3.0 g

超純水

97.0 g

・インク 2 (酸含有インク/低濃度)

40★ンク 2 を作製した。

組成を以下に変更した以外はインク 1 と同様にして、イ★ 【0161】

酸：リン酸

1.5 g

超純水

97.0 g

・インク 3 (染料黒インク)

☆ンク 3 を作製した。

組成を以下に変更した以外はインク 1 と同様にして、イ☆ 【0162】

光熱変換素材：スミノールファストグレイ 3G

(住友化学工業社製、C. I. アシッドブラック 48)

5.0 g

超純水

95.0 g

・インク 4 (染料黒インク/低濃度)

ンク 4 を作製した。

組成を以下に変更した以外はインク 1 と同様にして、イ 50 【0163】

(17)

特開 2001-232746

31

光熱変換素材：スミノールファストグレイ 3G（前出）

超純水

・インク 5（赤外線吸収色素インク）

組成を以下に変更した以外はインク 1 と同様に、イ *

光熱変換素材：フタロシアニン系色素

TX-112A（日本触媒社製）

超純水

・インク 6（赤外線吸収色素インク／低濃度）

組成を以下に変更した以外はインク 1 と同様に、イ ※

光熱変換素材：フタロシアニン系色素（前出）

超純水

・インク 7（顔料黒インク）

特開平 11-279470 号に記載されている方法に従
って、以下に示す素材を混合し、この混合物量の 1.5

倍の質量のガラスビーズ（ハイビー 20）を用いて、サ ★

FW18（Degussa 社製：C. I. ピグメントブラック 7）

ポリアミノ酸誘導体溶液（特開平 11-279470 号に記載

のポリアミノ酸誘導体溶液 A、固形分 25 質量 %）

グリセリン

ジエチレングリコール

イオン交換水

分散終了後、ガラスビーズをステンレスメッシュで除去
し、得られた分散処理済み混合物 97 部にトリエチレン
グリコールモノブチルエーテル 3 部を加えて希釈した。
この混合物を更に 2 時間攪拌した後、3 ミクロンメンブ
レンフィルターを用いて濾過し、インク 7 を作製した。

・インク 8（顔料黒インク／低濃度）

インク 7 の顔料 FW18 を 3.5 質量部にし、イオン交 ☆

・塗布液 A-1

素材 1a：カルナバワックスエマルジョン A118 40.0

（岐阜セラック社製、平均粒子径 0.3 μm、軟化点 65℃、融点 80℃、1
40℃での熔融粘度 8 c p s、固形分 40 質量 %）を固形分 6 質量 % に純水で

希釈した分散液

素材 2：二糖類トレハロース粉体 60.0

（林原商事社製 商品名 トレハオース、融点 97℃）の水溶液

固形分 6 質量 %

塗布液固形分

6.0 質量 %

・塗布液 A-2

下記の素材 1b 粉体と素材 2 粉体とを粉体同士で十分に
混合した後、25℃の純水に攪拌しながら添加して溶解
した。添加終了後更に 10 分間攪拌した後、超音波を 1 ◆

素材 1b：卵白アルブミン粉体（和光純薬製）

素材 2：二糖類トレハロース粉体

（林原商事社製 商品名 トレハオース）

（層 C 用塗布液の作製）・塗布液 C-1

純水 94 質量部を入れた容器に卵白アルブミン粉体（和
光純薬工業社製）6 質量部を入れ、5℃で 24 時間静置
して溶解した。次いで、これを濾過して塗布液 C-1 を
作製した。

・塗布液 C-2

下記の素材 3 粉体とオリゴ糖粉体とを粉体同士で十分に
混合した後、25℃の純水に攪拌しながら添加して溶解
した。添加終了後更に 10 分間攪拌した後、超音波を 1
50 0 分間印加し、溶解を促進した。超音波印加後の液温は

32

3.5 g

96.5 g

* インク 5 を作製した。

【0164】

5.0 g

95.0 g

※ インク 6 を作製した。

【0165】

3.5 g

96.5 g

★ ノドグラインダーで 2 時間の分散処理を行った。尚、組
成単位は質量部である。

【0166】

5.0

10.0

5.0

5.0

65.0

☆ 換水を 66.5 質量部にし、以外は同様にしてインク 8
を作製した。

塗布液の作製

（層 A 用塗布液の作製）以下に示す組成で塗布液を作製
した。特に記載がないものは、各塗布液とも十分な攪拌
後、超音波を 5 分間印加し、次いでこれを濾過して塗布
液とした。◆ 0 分間印加し、溶解を促進した。超音波印加後の液温は
40 30℃以下であった。次いでこれを濾過して塗布液とし
た。

【0167】

3.0

3.0

30℃以下であった。次いでこれを濾過して塗布液とした。
*【0168】

素材 3 : 卵白アルブミン粉体 (和光純薬製)	4.0
オリゴ糖 : 二糖類トレハロース粉体	2.0
(林原商事社製 商品名 トレハオース)	
純水	94.0
塗布液固形分	6.0 質量%

(親水性層 B 用塗布液の作製) 以下に示す組成で各塗布 ※ 拌後、超音波を 5 分間印加し、次いで濾過を行って塗布液 B-1、B-2 を作製した。各塗布液ともに十分な攪※ 液とした。尚、組成単位は質量部である。

・塗布液 B-1

コロイダルシリカ (アルカリ系) スノーテックス S	
(日産化学社製、固形分 30 質量%)	25.0
ネックレス状コロイダルシリカ (アルカリ系) スノーテックス PSM	
(日産化学社製、固形分 20 質量%)	50.0
マット材 シルトン AMT08	5.0
(水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 0.6 μm)	
純水	32.5
塗布液固形分	20.0 質量%

・塗布液 B-2

コロイダルシリカ (アルカリ系) スノーテックス S	25.0
(日産化学社製、固形分 30 質量%)	
ネックレス状コロイダルシリカ (アルカリ系) スノーテックス PSM	
(日産化学社製、固形分 20 質量%)	50.0
マット材 シルトン AMT08	4.0
(水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 0.6 μm)	
カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (関東化学社製試薬)	10.0

の水溶液 (固形分 3 質量%)

純水	20.0
塗布液固形分	20.0 質量%

印刷版材料の作製

表 2 に示すような基材及び層構成で試料 1~10 の印刷版材料を作製した。又、塗布液 B-2 を用いて塗布形成した親水性層 B の表面には、顕微鏡観察の結果、表面に 0.1~50 μm ピッチの凹凸構造が形成されていることが確認された。

(画像形成工程) 以下に示す何れかの方法で試料 1~10 の印刷版材料に対し、表 2 に示す組合せで画像記録を行った。画像未記録部の層 A 又は層 C の除去は後述する印刷機上で行った。

・インクジェット方式 1 (通常黒インク)

セイコーエプソン社製インクジェットプリンタ : PM-700C で専用インク (黒) を用いて層 A を有する印刷版材料の層 A 面にインクジェット記録を行った。用いた画像は 8 ビットグレースケールのビットマップ画像 (720 dpi) であり、10 pt (ポイント) の文字と黒から白に連続的に変化するグラデーション画像を含むものである。

【0169】プリンタの設定は以下のようにして行った。

印刷品質 : スーパーファイン

用紙種類 : スーパーファイン専用紙

インク : 黒

ハーフトーン : 高画質ハーフトーン

マイクロウィーブ : スーパー

双方向印刷 : なし

スムージング : あり

カラー調整 : ドライバによる色補正 自動 (その他設定はデフォルト)

40 インクジェット記録後、常温常湿 (20℃・60%RH) で 1 時間インクを乾燥させ、次いでキセノンフラッシュランプでインクジェット記録された層 A 面全面にフラッシュ露光を行い、層 A のインクジェット記録部を熱凝固させた。フラッシュ露光は各印刷版材料ごとに最適条件を求め、印刷評価には最適条件で露光したものを用いた。

・インクジェット方式 2 (酸含有インク)

インクジェット方式 1 において、インクカートリッジの黒インク部にインク 1 を充填し、層 C を有する印刷版材料を用いた以外は同様にしてインクジェット記録を行

50

い、次いで常温常湿（20℃・60％RH）で1時間以上インクを乾燥させた。

・インクジェット方式3（顔料黒インク）

インクジェット方式1において、インクカートリッジの黒インク部にインク7を充填した以外は同様にしてインクジェット記録、乾燥、フラッシュ露光（最適条件）を行った。

・インクジェット方式4（赤外線吸収色素インク）

インクジェット方式1において、インクカートリッジの黒インク部にインク5を充填した以外は同様にしてインクジェット記録を行い、次いで常温常湿（20℃・60％RH）で1時間インクを乾燥させた。次に、波長：830nm、32chマルチビーム、解像度4000dpiの外周円筒ドラム方式のレーザー露光装置を用い、インクジェット記録された層A面全面に露光を行った。この際、フォーカスをずらして層A表面でのビーム径を副走査方向が20μmとなるようにした。露光はエネルギーを200～450mj/cm²まで50mj/cm²刻みで変化させて行い、各印刷版材料ごとに最適条件を求*

*め、印刷評価には最適条件で露光したものをを用いた。

（印刷工程）画像（潜像）形成がなされた印刷版材料を、印刷機（三菱重工業（株）製DAIYA1F-1）を用いて、コート紙、湿し水（東京インキ（株）製H液SG-51濃度1.5％）、インキ（東洋インキ（株）製トヨキョウハイエコーM紅）の条件で印刷を行った。印刷開始時に版胴を回転させながら、版胴にまず湿し水ローラーのみを接触させ、印刷版材料表面に水を供給しつつ、10秒間そのまま回転させた後、通常の印刷を開始した。

（印刷評価）

・画像S/Nの評価

得られた印刷物（刷り出しから500枚目）を目視及びルーペで観察し、非画線部に汚れがなくかつ画像部に濃度がのっているか、10ptの文字の輪郭が明瞭であるかどうかを観点として評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0170】

【表2】

試料 No.	親水性層 B		層 A または 層 C		画像形成方法	画像 S/N 評価
	塗布液 No.	層形成方法	塗布液 No.	層形成方法		
1	B-1	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式1	S/N が良好な 印刷物が得られた
2	B-1	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式3	S/N が良好な 印刷物が得られた
3	B-1	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-2	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式3	S/N が良好な 印刷物が得られた
4	B-1	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式4	S/N が良好な 印刷物が得られた
5	B-1	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	C-1	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式2	S/N が良好な 印刷物が得られた
6	B-1	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	C-2	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式2	S/N が良好な 印刷物が得られた
7	B-2	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式1	S/N が良好な 印刷物が得られた
8	B-2	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式3	S/N が良好な 印刷物が得られた
9	B-2	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式4	S/N が良好な 印刷物が得られた
10	B-2	No.16 のワイヤーバーで 塗布した後、70℃で5分間乾燥した	C-2	No.5 のワイヤーバーで 塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット 方式2	S/N が良好な 印刷物が得られた

【0171】表2から明らかなように、何れの印刷版からでもS/Nが良好な印刷物が得られることが分かる。

【0172】実施例2

（印刷版材料の作製）表3に示すような基材及び層構成で試料11～15の印刷版材料を作製した。

（画像形成工程）以下に示す方法をもとに、試料11～15の印刷版材料に対し表3に示したような組合せで画像記録を行った。画像未記録部の層A又は層Cの除去は印刷機上で行った。

・インクジェット方式5（濃淡2種染料インク）

セイコーエプソン社製インクジェットプリンタ：PM-700Cを用い、インクカートリッジのマゼンタインク部にインク3を、ライトマゼンタインク部にインク4を充填し、その他のインク部はインクを除去して層Aを有

する印刷版材料の層A面にインクジェット記録を行った。用いた画像はマゼンタの10ptの文字とマゼンタから白に連続的に変化するグラデーション画像を含むものである。

【0173】プリンタの設定は以下のように行なった。

印刷品質：スーパーファイン

用紙種類：スーパーファイン専用紙

インク：カラー

ハーフトーン：高画質ハーフトーン

マイクロウィーブ：スーパー

双方向印刷：なし

スムージング：あり

カラー調整：ドライバによる色補正 自動（その他設定

はデフォルト)

インクジェット記録後、常温常湿 (20℃・60%RH) で1時間インクを乾燥させ、次いでキセノンフラッシュランプでインクジェット記録された層A面全面にフラッシュ露光を行い、層Aのインクジェット記録部を熱凝固させた。フラッシュ露光は各印刷材料ごとに最適条件を求め、印刷評価には最適条件で露光したものをを用いた。

・インクジェット方式6 (濃淡2種酸含有インク)

インクジェット方式5において、インクカートリッジのマゼンタインク部にインク1を、ライトマゼンタインク部にインク2を充填し、層Cを有する印刷版材料を用いた以外は同様にしてインクジェット記録を行い、次いで常温常湿 (20℃・60%RH) で1時間以上インクを乾燥させた。

・インクジェット方式7 (濃淡2種顔料インク)

インクジェット方式5において、インクカートリッジのマゼンタインク部にインク7を、ライトマゼンタインク部にインク8を充填した以外は同様にしてインクジェット記録、乾燥、フラッシュ露光 (最適条件) を行った。

・インクジェット方式8 (濃淡2種赤外線吸収色素インク)

インクジェット方式5において、インクカートリッジの*

*マゼンタインク部にインク5を、ライトマゼンタインク部にインク6を充填した以外は同様にしてインクジェット記録を行い、次いで常温常湿 (20℃・60%RH) で1時間インクを乾燥させた。

【0174】次に、波長: 830nm、32chマルチビーム、解像度4000dpiの外周円筒ドラム方式のレーザー露光装置を用い、インクジェット記録された層A面全面に露光を行って、層Aのインクジェット記録部を熱凝固させた。この際、フォーカスをずらして層A表面でのビーム径を副走査方向が20μmとなるようにした。露光はエネルギーを200~450mj/cm²まで50mj/cm²刻みで変化させて行い、各印刷版材料ごとに最適条件を求め、印刷評価には最適条件で露光したものをを用いた。

(印刷工程) 試料1~10 (実施例1) と同様にして印刷を行った。

(印刷評価)

・グラデーション画像の階調評価

得られた印刷物 (刷り出しから500枚目) を目視で観察し、グラデーション画像部の階調の滑らかさを評価した。得られた結果を表3に示す。

【0175】

【表3】

試料 No.	親水性層B		層Aまたは層C		画像形成方法	グラデーション画像の 階調評価
	塗布液 No.	層形成方法	塗布液 No.	層形成方法		
11	B-1	No.16のワイヤーバーで塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5のワイヤーバーで塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット方式7	試料2に対してグラデーション画像の再現がより滑らかな印刷物が得られた
12	B-2	No.16のワイヤーバーで塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5のワイヤーバーで塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット方式5	試料7に対してグラデーション画像の再現がより滑らかな印刷物が得られた
13	B-2	No.16のワイヤーバーで塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5のワイヤーバーで塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット方式7	試料8に対してグラデーション画像の再現がより滑らかな印刷物が得られた
14	B-2	No.16のワイヤーバーで塗布した後、70℃で5分間乾燥した	A-1	No.5のワイヤーバーで塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット方式8	試料9に対してグラデーション画像の再現がより滑らかな印刷物が得られた
15	B-2	No.16のワイヤーバーで塗布した後、70℃で5分間乾燥した	C-2	No.5のワイヤーバーで塗布した後、55℃で3分間乾燥した	インクジェット方式6	試料10に対してグラデーション画像の再現がより滑らかな印刷物が得られた

【0176】表3から明らかなように、2種のインクを用いたインクジェット方式で画像を形成した試料11~15の印刷版による印刷物は、1種のインクを用いたインクジェット方式で画像を形成した試料2、7~10の印刷版による印刷物よりも、滑らかな階調のグラデーション画像が得られていた。

【0177】

【発明の効果】本発明によれば、特定の印刷版材料を用い、技術的に高レベルの領域に到達し、かつ、装置が安

価で入手可能な水性・油性インクを用いるインクジェット記録方式により画像を記録することで、特別な現像処理なしに印刷版を製造することができる製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

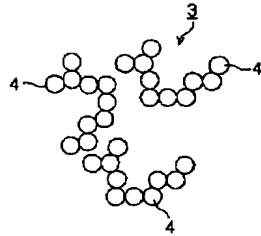
【図1】本発明に用いるネックレス状コロイダルシリカの分散構造の一例を示す模式図である。

【図2】従来のコロイダルシリカのシリカ粒子の分散構造を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 従来のコロイダルシリカ
- 2 球状シリカ粒子

【図 1】



- 3 ネックレス状コロイダルシリカ
- 4 球状シリカ粒子

【図 2】

